

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

## BREVET D'INVENTION

P. V. n° 934.974

Classification internationale :



400.366

A 61 k

Nouveaux composés pouvant être utilisés en particulier pour le traitement des cheveux.  
(Invention : Jean ROUET.)

Société anonyme dite : L'ORÉAL résidant en France (Seine).

Demandé le 15 mai 1963, à 16<sup>h</sup> 48<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 20 avril 1965.

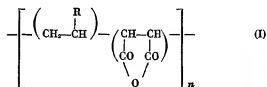
(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 22 de 1965.)

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

On sait que l'on a déjà suggéré l'emploi en tant que matières premières pour produits cosmétiques de certains dérivés de copolymères d'anhydride maléique et d'au moins un autre monomère éthylénique tel que le styrène, l'éthylène, le vinyl-méthyl-éther ou leurs homologues.

Ces corps sont actuellement utilisés en cosmétique soit comme agents épaississants, soit comme produits laquants et dans ce dernier cas ils sont appliqués sur la chevelure sous forme d'aérosol ou de lotion.

Parmi ces dérivés de copolymères d'anhydride maléique, on peut notamment citer les esters ou les amides provenant de la condensation d'alcools ou d'amines sur la fonction anhydride d'un polymère de formule :



dans laquelle R représente de l'hydrogène, un radical -CH<sub>3</sub>O, -CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, phényl, etc. et dans laquelle le rapport moléculaire du monomère éthylénique à l'anhydride maléique peut varier de 1/1 à 1/0,7, n étant un nombre entier supérieur à 1.

Parmi les corps actuellement utilisés comme agents de fixation de la coiffure pour faciliter la mise en plis, on peut citer le polyvinyl-pyrrolidone/vinyl acétate, la polyvinyl-pyrrolidone, les composés esters ou amides dérivant des polymères de la formule (I), la gomme-laque, les copolymères acétate de vinyl-acide

éthylénique, etc.

En fait, les produits qui viennent d'être énumérés et qui sont actuellement utilisés présentent l'inconvénient d'avoir peu d'affinité pour la kératine qui constitue le cheveu, d'où il résulte que les laques actuellement connues adhèrent mal et disparaissent rapidement par les actions mécaniques auxquelles se trouve soumise la chevelure. Il en résulte que les mises en plis qui sont effectuées avec ces produits de fixation ne présentent pas toutes la tenue désirable.

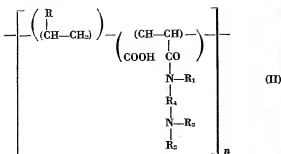
La présente invention concerne une série de corps qui peuvent avantageusement être utilisés à la place des corps précédemment décrits pour laquer le cheveu, car ils sont d'une structure chimique telle qu'ils se fixent beaucoup mieux aux cheveux sur lesquels ils constituent un revêtement particulièrement intéressant. En effet, en dehors de leur plus grande solidité du revêtement, les composés selon l'invention peuvent agir sur le cheveu comme des adoucissants en donnant à la chevelure un plus grand pouvoir glissant qui en améliore l'aspect et en facilite grandement le peignage.

Par ailleurs, les composés selon l'invention peuvent être utilisés comme base cosmétique pour obtenir des gels ou des crèmes.

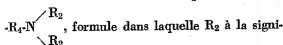
La présente invention a pour objet le produit industriel nouveau que constitue un dérivé amide-amine obtenu par condensation sur un ou plusieurs polymères répondant à la formule (I) ci-dessus de diamines ou de polyamines contenant une fonction amine primaire ou secondaire et une ou plusieurs fonctions amine tertiaire.

La formule générale des produits selon l'invention est la suivante :

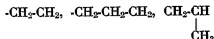
Prix du fascicule : 2 francs



formule dans laquelle R a la signification qui lui est donnée dans la formule (I) ci-dessus et dans laquelle R<sub>1</sub> désigne de l'hydrogène ou des alcoyles inférieurs tels que -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, etc., R<sub>2</sub> désigne de l'hydrogène ou des alcoyles inférieurs tels que -CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, etc., R<sub>3</sub> désigne des alcoyles inférieurs tels que -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ou un autre radical défini lui-même par la formule



fication qui vient d'être décrite et où R<sub>4</sub> possède la signification qui va être donnée ci-après pour la formule (II), R<sub>4</sub> représentant



ou les homologues supérieurs de ces radicaux contenant jusqu'à 6 atomes de carbone.

Parmi les composés amines primaires-tertiaires utilisables selon l'invention on peut citer les composés suivants : N,N-diméthyl-1,2-éthylène-diamine, N,N-diméthyl-1,3-propylène-diamine, N,N-diéthyl-1,3-propylène-diamine, N,N-dipropyl-1,3-propylène-diamine, N-propyl-N-méthyl-1,3-propylène-diamine, N,N-diméthyl-1,4-butyène-diamine.

Parmi les composés amines secondaires-tertiaires selon l'invention, on peut également citer la N,N-diméthyl N' méthyl-éthylène diamine et la N,N-diméthyl N' méthyl propylène diamine.

Il doit être bien compris que les corps qui viennent d'être énumérés sont simplement donnés à titre d'exemples et qu'ils ne sont nullement limitatifs.

En même temps que se produit la réaction conduisant à l'obtention des composés selon l'invention ci-dessus décrits, on peut faire agir d'autres produits réagissant sur la fonction anhydride en même temps que la polyamine primaire-tertiaire ou secondaire-tertiaire dont il vient d'être parlé.

C'est ainsi que l'on peut faire réagir simultanément sur le copolymère des amines primaires ou secondaires ou des alcools avec une polyamine qui, comme cela vient d'être indiqué,

est un des constituants essentiels des composés selon l'invention.

Dans ce cas, il est recommandé, pour que la réaction se fasse avec un bon rendement, d'ajouter au mélange de réactifs une amine tertiaire en quantité telle qu'elle représente l'équivalent chimique de l'amine primaire ou secondaire ou de l'alcool qui a été ajouté en plus des constituants indispensables à la réaction des produits selon l'invention.

Les composés selon la présente demande peuvent être préparés en phase homogène si l'on choisit comme milieu réactionnel un solvant commun au polymère de départ, à l'amine et aux polymères provenant de la réaction du polymère de départ et de l'amine, ce solvant ne devant, bien entendu, pas réagir sur la fonction anhydride du polymère de départ.

À titre d'exemple, on peut citer comme solvants convenant à ce type de réaction l'acétone, le dioxane et la pyridine.

On peut également préparer les composés selon l'invention en milieu hétérogène en faisant tomber le polymère anhydride par petites fractions et sous bonne agitation dans une solution aqueuse de l'amine.

Il est préférable d'utiliser des proportions de polymères et d'amine telles que l'amine et les fonctions anhydrides du polymère se trouvent en proportions équimoléculaires. En opérant comme cela a été indiqué, on obtient d'excellents taux de condensation qui peuvent avoisiner 80 %.

Les dérivés amides-aminés objets de la présente invention sont utilisés de préférence en solution à des concentrations comprises entre 0,5 et 6 % et le plus souvent entre 2 et 5 %.

Dans le but de mieux faire comprendre l'invention on va en décrire maintenant à titre d'illustration et sans aucun caractère limitatif plusieurs modes de réalisation.

**Exemple 1.** — Dans 250 cm<sup>3</sup> d'une solution à 2 % de N N diméthyl éthylène diamine dans l'eau, on fait tomber par petites quantités et sous une très bonne agitation 8,85 g d'un copolymère 1/1 de méthyl vinyl éther et d'anhydride maléique en prenant la précaution de ne faire tomber une nouvelle fraction du polymère anhydride que lorsque la fraction précédente a été totalement dissoute dans la solution d'amine.

On obtient ainsi une solution visqueuse de laquelle on peut extraire le composé selon l'invention en le faisant précipiter par addition d'un mélange contenant par moitié de l'alcool et de l'acétate d'éthyle.

Le produit de la réaction ainsi obtenu peut être utilisé comme adoucissant en l'introduisant

dans la proportion de 0,5 % dans un shampooing.

Le shampooing ainsi traité possède une mousse particulièrement douce au toucher et confère au cheveu une plus grande brillance et une plus grande souplesse.

Le composé obtenu comme il vient d'être décrit peut également être utilisé comme épaississant cosmétique en l'introduisant à une concentration de 2 % environ.

*Exemple 2.* — Dans 250 cm<sup>3</sup> d'une solution à 10 % de N-N-diéthylpropylène diamine dans l'acétone, on ajoute 250 cm<sup>3</sup> d'une solution acétonique à 9,6 % de copolymère éthylène-anhydride maléique (rapport moléculaire 1/1). On s'aperçoit que la réaction démarre seule avec un dégagement de chaleur. Il suffit alors de la compléter par chauffage, puis on sépare la résine conforme à l'invention qui a été ainsi obtenue en faisant évaporer le solvant.

Le produit obtenu, qui est d'une faible viscosité si le polymère de départ est lui-même peu visqueux, peut être utilisé avec succès comme adoucissant de mise en plis en le dissolvant à raison de 3 % dans une solution hydro-alcoolique à 30 % d'alcool éthylique.

*Exemple 3.* — A 100 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse contenant 6 % de N-N-diméthylpropylène diamine, 4 % de butylamine et 4,2 g de pyridine, on ajoute par petites quantités 14,3 g de copolymère 1/1 éthylène anhydride maléique en prenant soin, avant d'ajouter une nouvelle portion de copolymère, que la portion précédente soit totalement dissoute.

On peut utiliser directement la solution ainsi obtenue ou bien encore séparer le produit de réaction par évaporation et lavage à l'alcool de manière à éliminer les amines qui n'ont pas réagi.

La résine ainsi obtenue peut être utilisée en solution dans l'eau ou en solution hydro-alcoolique en tant que lotion de mise en plis. Elle permet d'obtenir une coiffure d'une durée notablement plus grande.

Les concentrations en résine de telles solutions peuvent être par exemple comprises entre 2 et 5 %, la lotion titrant par exemple 25 % en alcool.

*Exemple 4.* — On fait réagir sur 100 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse contenant 10 % de N-N-diéthyléthylène diamine, 18 g d'un copolymère résultant de la copolymérisation de 104 g de styrène et de 88 g d'anhydride maléique en ajoutant le copolymère par petites fractions et en prenant soin d'assurer la dissolution de chaque fraction introduite avant d'introduire une nouvelle fraction.

La solution ainsi obtenue peut être utilisée conjointement avec les produits obtenus conformément aux exemples 2 et 3, cette utilisation se

faisant pour les mêmes usages et aux concentrations préalablement indiquées.

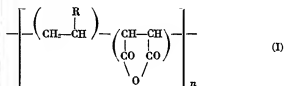
On peut, par exemple, obtenir une excellente lotion de mise en plis en mettant dans une solution hydro-alcoolique à 20 % d'alcool éthylique 0,5 % de la résine obtenue conformément à l'exemple 4 et 1,5 % de la résine obtenue conformément à l'exemple 3.

Il est bien entendu que les modes de mise en œuvre qui viennent d'être décrits ne présentent aucun caractère limitatif et pourront recevoir toutes modifications désirables sans pour cela sortir du cadre de l'invention.

## RÉSUMÉ

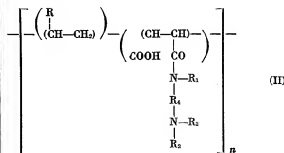
La présente invention a pour objet :

A. Le produit industriel nouveau que constitue un dérivé amide-amine obtenu par condensation sur un ou plusieurs polymères répondant à la formule



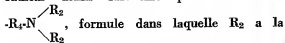
dans laquelle R représente de l'hydrogène, un radical  $-\text{CH}_3\text{O}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , phényl, etc. et dans laquelle le rapport moléculaire du monomère éthylénique à l'anhydride maléique peut varier de 1/1 à 1/0,7,  $n$  étant un nombre entier supérieur à 1, de diamines ou de polyamines contenant une fonction amine primaire ou secondaire et une ou plusieurs fonctions amine tertiaire, ces dérivés pouvant en outre présenter les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

1° Ils ont pour formule



formule dans laquelle R a la signification qui lui est donnée dans la formule (I) ci-dessus et dans laquelle R<sub>1</sub> de l'hydrogène ou des alcoyles inférieurs tels que  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ , etc., R<sub>2</sub> désigne de l'hydrogène ou des alcoyles inférieurs tels que  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ , etc., R<sub>3</sub> désigne des alcoyles inférieurs tels que  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$  ou un autre

radical défini lui-même par la formule



formule dans laquelle  $\text{R}_2$  a la signification qui vient d'être décrite et où  $\text{R}_4$  possède la signification qui va être donnée ci-après pour la formule (II),  $\text{R}_4$  représentant  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-CH}$  ou les



homologues supérieurs de ces radicaux contenant jusqu'à 6 atomes de carbone ;

2° Le dérivé est obtenu par action de la N,N-diméthyl-1,2-éthylène-diamine ;

3° Le dérivé est obtenu par action de la N,N-diméthyl-1,3-propylène diamine ;

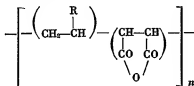
4° Le dérivé est obtenu par action de la N,N-diéthyl-1,3-propylène diamine ;

5° Le dérivé est obtenu par action de la N,N-dipropyl-1,3-propylène diamine ;

6° Le dérivé est obtenu par action de la N-propyl-N-méthyl-1,3-propylène diamine ;

7° Le dérivé est obtenu par action de la N,N-diméthyl-1,4-butylène diamine.

B. Le procédé de préparation des dérivés décrits sous A. essentiellement caractérisé par le fait que l'on fait réagir sur un ou plusieurs polymères de formule



dans laquelle R représente de l'hydrogène, un radical  $\text{-CH}_2\text{O}$ ,  $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , phényl, etc. et dans laquelle le rapport moléculaire du monomère éthylénique à l'anhydride maléique peut varier de 1 à 1,07, n étant un nombre entier supérieur à 1, une ou plusieurs diamines ou polydiamines contenant une fonction amine primaire

ou secondaire et une ou plusieurs fonctions amine tertiaire, ce procédé pouvant en outre présenter les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

1° On fait agir en même temps que les composés indiqués ci-dessus d'autres produits réagissant sur la fonction anhydride en même temps que la polyamine primaire-tertiaire ou secondaire-tertiaire ;

2° En opérant selon 1°, on ajoute une amine tertiaire en quantité telle qu'elle représente l'équivalent chimique de l'amine primaire ou secondaire ou de l'alcool ;

3° On effectue la réaction en phase homogène dans un solvant commun au polymère de départ, à l'amine et au polymère provenant de la réaction, ce solvant ne réagissant pas sur la fonction anhydride du polymère ;

4° On utilise comme milieu réactionnel de l'acétone ;

5° On utilise comme milieu réactionnel du dioxane ;

6° On utilise comme milieu réactionnel de la pyridine ;

7° On effectue la réaction en milieu hétérogène en ajoutant par petites fractions le polymère anhydride dans une solution aqueuse de l'amine.

C. Le produit industriel nouveau que constitue un produit traitant pour cheveux caractérisé par le fait qu'il contient de 0,5 à 6 % et de préférence de 2 à 5 % des composés décrits sous A. en solution aqueuse ou hydro-alcoolique.

D. Le produit industriel nouveau que constitue un gel ou une crème notamment à usage cosmétique essentiellement caractérisé par le fait qu'il contient comme épaississant un composé tel que décrit sous A.

Société anonyme dite : L'ORÉAL

Par procuration :

Alain CASALONCA